Über o,o′-Dinitro-desoxybenzoin
Die stereoisomeren Formen des o,p′-Dinitro-stilbens

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ALFRED DINGER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1942

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0138

Über o,o′-Dinitro-desoxybenzoin
Die stereoisomeren Formen des o,p′-Dinitro-stilbens

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ALFRED DINGER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1942

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 1. Juli 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Herrn *Alfred Dinger* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Juli 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Juli 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über o,o'-Dinitro-desoxybenzoin.
Die stereoisomeren Formen des o,p'-Dinitro-stilbens.

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

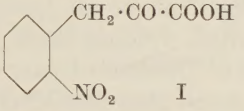
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Band XXII, Heft 4, S. 908, 1939 und Band XXIV, Heft 2, S. 173, 1941.

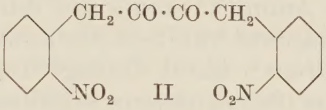
Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Über o,o'-Dinitro-desoxybenzoin.

A. Reissert[1]) hat im Jahre 1897 durch Oxydation von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure (I) mit Chlorkalklösung eine bei 160° schmelzende Substanz erhalten, der er die wahrscheinliche Diketon-Formel (II) zuerteilte, ohne allerdings Ketongruppen nachweisen zu können.



I



II

Die Reduktion der Nitrogruppen in dieser Substanz (II) wäre interessant, weil aus dem entsprechenden Diamin durch doppelten Ringschluss je nach der Bevorzugung des Fünf- oder Sechsrings Diindolyl[2]) oder Dihydro-epindolin[3]) entstehen sollte.

Die Ausführung des Versuches zeigte, dass die Formel (II) für das genannte Oxydationsprodukt der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure nicht zutreffen kann. Auch stimmen die Analysen nicht auf diese Formel, sondern ergeben die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_5N_2$. Aus der Reduktion geht hervor, dass hier vielmehr o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III) vorliegt.

P. Golubew[4]) hat Desoxybenzoin nitriert und drei isomere Dinitroverbindungen erhalten (α,β,γ); der Smp. der γ-Verbindung wird zu 154—155° angegeben. Vielleicht lag unreines o,o'-Dinitro-desoxybenzoin vor, doch dürfte auf diesem Wege schwerlich ein einwandfreies Präparat in nennenswerter Ausbeute zu erhalten sein.

Die Reduktion des Oxydationsproduktes der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure wurde katalytisch mit *Raney*-Nickel ausgeführt. Lässt man sie bis zum freiwilligen Stillstand weitergehen, so werden nicht nur die Nitrogruppen reduziert (Verbrauch von 12 H-Atomen), sondern es können je nach der Menge des Katalysators zwei bis vier weitere Wasserstoffatome verbraucht werden.

Es liessen sich zwei verschiedene Produkte von Amincharakter isolieren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit trennbar sind. Das

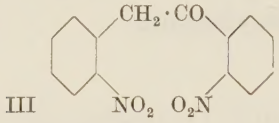
[1]) B. **30**, 1044 (1897).

[2]) *W. Madelung*, A. **405**, 58 (1914).

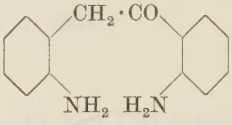
[3]) Der Name ist vom Epindolin abgeleitet, von dem *A. D. Ainley* und *R. Robinson* Derivate dargestellt haben. Vgl. Soc. **1934**, II, 1508; C. **1935**, I. 704.

[4]) Ж. **13**, 23 (1881), zitiert nach B. **14**, 2667 (1881). Vgl. auch die Bemerkungen von *A. Kliegl* und *K. Haas*, B. **44**, 1213 (1911); Blst. Erg. Bd. **7**, 234.

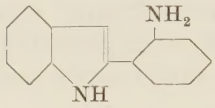
eine, und zwar das schwerer lösliche bzw. besser krystallisierende, erwies sich als das 2-(o-Aminophenyl)-indol (V) vom Smp. 154°, das aus (III) durch Aufnahme von 12 H-Atomen und Abspaltung von einer Molekel Wasser aus dem offenbar unbeständigen o-o'-Diamino-desoxybenzoin (IV) entstanden ist[1]).



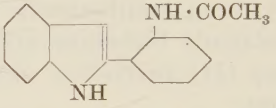
III



IV



V

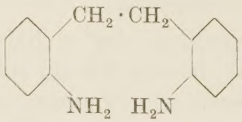


VI

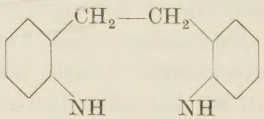
Das Amin (V) erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit einem Präparat von 2-(o-Aminophenyl)-indol, welches nach *A. Kliegl* und *K. Haas*[2]) durch Umlagerung von o,o'-Diamino-tolan mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten war. Auch das aus letzterem erhältliche Acetylderivat (VI) stimmte mit dem Acetylierungsprodukt unserer Base überein.

Aus diesem Befund geht hervor, dass das nach *Reissert* durch Oxydation von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure dargestellte Dinitro-keton nur o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III) sein kann.

Das zweite Reduktionsprodukt, das nach Krystallisation des 2-(o-Aminophenyl)-indols (V) aus der Mutterlauge erhalten wird, ist durch weitergehende Hydrierung entstanden und wurde als o,o'-Diamino-diphenyl-äthan (VII) erkannt. Es wurde zunächst in öliger Form erhalten, krystallisierte aber sehr gut in Form seines Diacetylderivates (VIII) vom Smp. 250°, aus dem die freie Base (VII) durch saure Verseifung auch in krystallisierter Form (Smp. 67°) erhalten wurde.



VII



VIII

Das Diamin (VII) ist identisch mit einem Präparat von o,o'-Diamino-diphenyl-äthan, das nach *J. Thiele* und *O. Holzinger*[3]) aus

[1]) Auf die Unbeständigkeit solcher Körper weisen Beobachtungen von *P. Ruggli* und *H. Zaeslin* hin, Helv. **18**, 846, 847 (1935). Ebenso erhielten *A. Pictet* (B. **19**, 1064 (1886)) wie *O. List* (B. **26**, 2451 (1893)) bei der Reduktion von o-Nitro-desoxybenzoin mit Zinkstaub und Ammoniak nur 2-Phenyl-indol, während neuerdings *E. B. Womack, N. Campbell* und *G. B. Dodds* bei dieser Reaktion ausschliesslich o-Amino-desoxybenzoin und nur bei Verwendung von Eisessig 2-Phenyl-indol erhielten. Soc. **1938**, 1403.

[2]) B. **44**, 1216 (1911); vgl. auch *P. Ruggli*, B. **50**, 884, 892 (1917).

[3]) A. **305**, 97 (1899).

o,o'-Diamino-stilben (trans-Form) durch Hydrierung mit Natrium und Amylalkohol dargestellt werden kann. Wir änderten diesen Weg nur insofern, als wir die nach *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*[1]) durch katalytische Hydrierung von o,o'-Dinitro-tolan erhaltene cis-Form des Dinitro-stilbens mit Natrium und Amylalkohol reduzierten.

Durch die vorliegende Arbeit ist gezeigt, dass das nach den bisherigen Methoden kaum zugängliche o,o'-Dinitro-desoxybenzoin durch Oxydation von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure auf sicherem Wege und mit brauchbarer Ausbeute (23 % der Theorie) dargestellt werden kann.

Dem Kuratorium der *Ciba*-Stiftung und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung danken wir verbindlichst für die Bewilligung von Mitteln.

Experimenteller Teil.

Oxydation[2]) der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure; o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III).

10 g o-Nitrophenyl-brenztraubensäure werden in 200 cm³ 2,3-proz. Natronlauge gelöst und nach Kühlung auf 0° in 150 cm³ einer eisgekühlten Chlorkalklösung (160 g pro Liter, lauwarm gelöst, filtriert und gekühlt) in 40 Min. unter gutem Rühren eingetropft. Der entstehende schwach gelbe Niederschlag, der neben dem Keton noch Calciumsalze enthält, wird abgesaugt, einmal mit 300 und viermal mit je 50 cm³ Alkohol ausgekocht und die filtrierte Lösung auf 100 cm³ eingedampft. Nach Stehen über Nacht saugt man die gelben Nadeln ab und krystallisiert sie nochmals aus Alkohol-Essigester um. Ausbeute 1,5 g vom Smp. 160°; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Essigester steigt der Smp. auf 166° (Lit. 160°).

4,335; 4,080 mg Subst. gaben 9,420; 8,875 mg CO_2 und 1,380; 1,400 mg H_2O
3,933 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N_2 (19°, 738 mm)

$C_{14}H_{10}O_5N_2$	Ber.	C 58,74	H 3,49	N 9,79%
	Gef.	„ 59,26; 59,33	„ 3,56; 3,83	„ 9,81%

Katalytische Hydrierung von o,o'-Dinitro-desoxybenzoin: 2-(o-Aminophenyl)-indol (V) und o,o'-Diamino-diphenyl-äthan (VII).

1,5 g o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III) werden in 70 cm³ Alkohol und 70 cm³ Essigester teilweise gelöst und nach Zugabe von 15 cm³ Wasser mit 2 g *Raney*-Nickel hydriert. Die Hydrierung bleibt nach 2 Stunden unter Verbrauch von 820 cm³ Wasserstoff, entsprechend ca. 14 H-Atomen, stehen. Die blau fluoreszierende Lösung wird abgesaugt und der Katalysator mit Alkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Man dampft die Filtrate im Vakuum bis auf 10 cm³ ein. Die über Nacht ausgeschiedenen Krystalle von 2-(o-Aminophenyl)-

[1]) Helv. **18**, 856 (1935).
[2]) Vgl. *A. Reissert*, B. **30**, 1044 (1897).

indol (etwa 0,3 g) zeigen nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 153°.

3,956 mg Subst. gaben 11,729 mg CO_2 und 1,963 mg H_2O
3,856 mg Subst. gaben 0,464 cm³ N_2 (20°, 739 mm)
$C_{14}H_{12}N_2$ Ber. C 80,77 H 5,77 N 13,46%
Gef. „ 80,86 „ 5,55 „ 13,63%

Acetylderivat. 0,1 g 2-(o-Aminophenyl)-indol werden mit 10 Tropfen Essigsäure-anhydrid 10 Min. gekocht. Nach mehrtägigem Stehen wird das erstarrte Produkt krystallin. Nach Umkrystallisieren aus wenig Essigester liegt der Schmelzpunkt bei 151—152°.

3,792 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (21,5°, 725 mm)
$C_{16}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,20 Gef. N 10,87%

Zur Gewinnung des o,o'-Diamino-diphenyl-äthans[1]) dampft man das Filtrat der ursprünglichen Reduktionslösung völlig ein und trocknet über Nacht im Vakuumexsikkator. Man erhält 0,5 g einer zähflüssigen Masse, die zunächst nicht krystallisiert. Sie wird mit 4 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt; unter Selbsterwärmung entsteht bald ein krystalliner Körper, der aus 90 cm³ Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute 0,35 g vom Smp. 250°. Es liegt das Diacetylderivat des o,o'-Diamino-diphenyl-äthans vor.

3,661 mg Subst. gaben 9,820 mg CO_2 und 2,240 mg H_2O
3,872 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N_2 (19°, 733 mm)
$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 72,97 H 6,76 N 9,46%
Gef. „ 73,15 „ 6,84 „ 9,49%

Um die freie Base zu erhalten, wird das Diacetylderivat mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure während 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat wird abgesaugt und in heissem Wasser gelöst. Man fällt mit Natronlauge und nimmt mit Äther auf. Nach dem Abdampfen hinterbleibt eine bald krystallin erstarrende gelbliche Substanz, die in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt wird. Smp. 67°.

Darstellung des Vergleichspräparats. 2,3 g cis-o,o'-Diaminostilben[2]) wurden analog der Vorschrift von *Thiele* und *Holzinger* in 100 cm³ Amylalkohol zum Sieden erhitzt. Dann gab man 5 g Natrium in kleinen Portionen dazu, wobei die anfangs gelbbraune Lösung beinahe farblos wurde. Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und das ausgeschiedene Chlorhydrat (2,8 g) abgesaugt. Man löste es in heissem Wasser und fällte mit Natronlauge die Base aus. Nach Aufnehmen in Äther, Trocknen und Abdampfen hinterblieben schwach gelbe Krystalle. Sie wurden in 25 cm³ Alkohol gelöst und mit 25 cm³ Wasser ausgespritzt. Ausbeute 1,5 g o,o'-Diamino-dibenzyl vom Smp. 67°. Es gab bei der Mischprobe mit dem oben beschriebenen Präparat keine Depression.

Das Diacetyl-derivat (Smp. 251°) ergab gleichfalls die Identität.

[1]) *J. Thiele* und *O. Holzinger*, A. **305**, 97 (1899).
[2]) *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*, Helv. **18**, 856 (1935).

Die stereoisomeren Formen des o,p'-Dinitro-stilbens.

In früheren Arbeiten[1]) wurde die Bedeutung der cis-Konfiguration bei o-Amino-stilbenen für das Gelingen der Phenanthrensynthese nach *R. Pschorr* hervorgehoben. Anderseits kann das Eintreten dieses Ringschlusses als Beweis für die cis-Konfiguration von Stilbenderivaten benutzt werden und ist ein nützliches Kriterium, wenn andere Eigenschaften, z. B. die Stabilitätsverhältnisse der Isomeren, keine sichere Aussage gestatten. Unter diesem Gesichtspunkt wurde in der vorliegenden Arbeit das noch unbekannte o,p'-Dinitrostilben (V, VII) untersucht[2]), das sich insofern bemerkenswert verhält, als hier auch die cis-Form recht stabil ist und beide Stereoisomere denselben Schmelzpunkt (140°) besitzen, was die Aufklärung etwas verzögerte; doch geben beide Formen eine Schmelzpunktserniedrigung miteinander. Die zufällige Identität der Schmelzpunkte ist übrigens nicht sehr auffallend, da die Schmelzpunkte von cis- und trans-o-Nitro-stilben (65° bzw. 73°)[3]) auch nahe beieinander liegen.

[1]) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 1288 (1936); **20**, 37 (1937).

[2]) Andere cis-trans-Paare der Stilbenreihe sind inzwischen von *C. Weygand* und Mitarbeitern untersucht worden, vgl. J. pr. [2] **151**, 204, 227, 231 (1938); B. **71**, 2474 (1938); **73**, 765, 771 (1940).

[3]) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **20**, 38, 44 (1937). Der in der früheren Literatur erwähnte niedere Schmelzpunkt der cis-Form bezog sich auf ein unreines Präparat der damals schwer zugänglichen Verbindung.

Die trans-Form des o,p'-Dinitro-stilbens ist schwerer löslich als die cis-Form, doch genügt dies meist nicht zur Trennung.

Da nach früheren Erfahrungen die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Phenylessigsäure infolge der Abstossung der Phenylgruppe des Aldehyds durch die negative Carboxylgruppe der Säure die grösste Aussicht auf cis-Stellung der beiden Phenylkerne bietet, wurde durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit p-Nitro-phenyl-essigsäure die o,p'-Dinitro-stilben-μ'-carbonsäure (I) dargestellt. Sie gibt bei der katalytischen Reduktion die entsprechende Diaminosäure (II), welche beim Diazotieren und Verkochen Phenanthren-carbonsäure (III) liefert und demnach sterisch der Konfiguration II entspricht.

Die Decarboxylierung der o,p'-Dinitro-stilben-μ'-carbonsäure (I), welche durch rasches Erhitzen mit Chinolin und Kupferchromit-Katalysator durchgeführt wird, verläuft nicht so glatt wie diejenige der mono-Nitroverbindung. Während letztere ohne weiteres 70 % cis-o-Nitro-stilben ergibt, lassen sich aus dem Decarboxylierungsprodukt der o,p'-Dinitro-stilben-μ'-carbonsäure durch Krystallisation 33 % reine cis-Form des o,p'-Dinitro-stilbens (V) abtrennen, während weitere 23 % als cis-trans-Gemisch anfallen, die kaum zu trennen sind und daher am besten durch Umlagerung in die einheitliche trans-Form (VII) verwandelt werden.

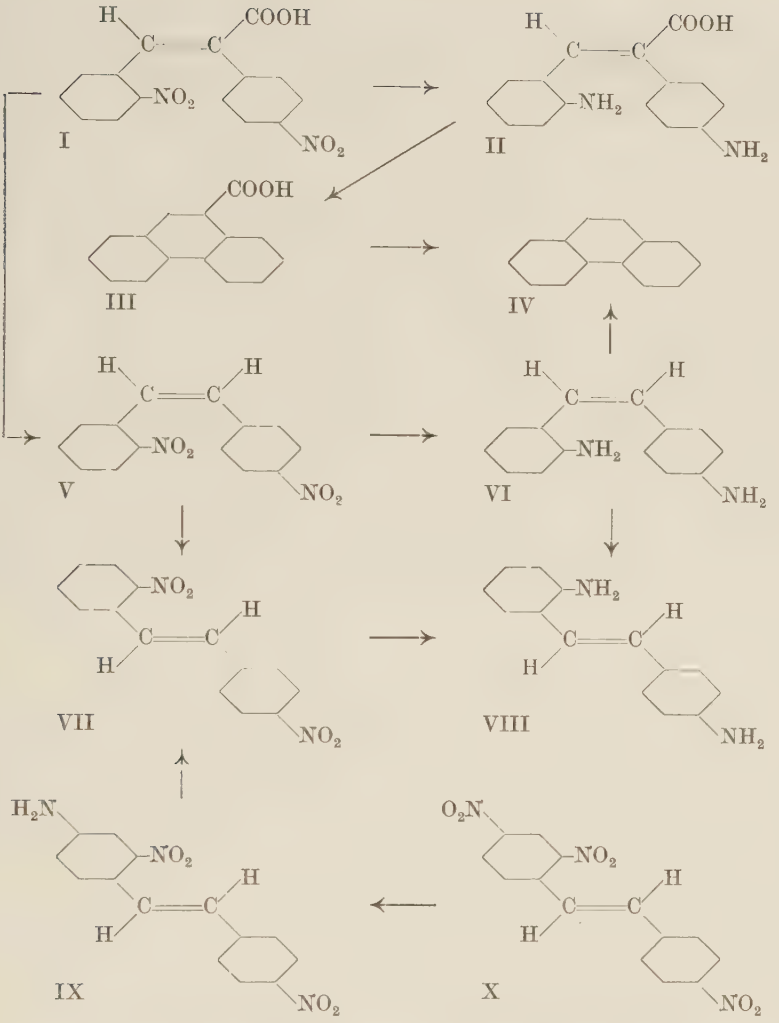
Diese Umwandlung erfolgt verhältnismässig schwierig[1]). Kochen mit Salzsäure oder Chinolin ist wirkungslos; offenbar ist der Unterschied im Energiehalt beider Formen nicht gross. Wohl aber gelingt die Umwandlung durch Kochen mit jodhaltigem Nitrobenzol. Natürlich kann die für das cis-trans-Gemisch empfohlene Umlagerung auch mit der reinen cis-Form ausgeführt werden. Das hierbei erhaltene trans-o,p'-Dinitro-stilben (VII) schmilzt gleichfalls bei 140° und gibt mit der cis-Form eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 20°.

Um die trans-Form noch auf einem direkten Wege darzustellen, wurden verschiedene Methoden versucht.

In Anlehnung an eine Arbeit von *H. Meerwein, E. Buchner* und *K. van Emster*[2]) in der u. a. Stilbensynthesen durch α-Phenylierung von Zimtsäure (bzw. ihrem Ester) mit Diazoverbindungen beschrieben sind, wurde versucht, aus Diazo-p-nitranilin und o-Nitro-zimtsäure-ester den μ'-Carbonsäure-ester des o,p'-Dinitro-stilbens darzustellen, doch blieb die Reaktion aus; sie war auch nach den Angaben der genannten Forscher über den Geltungsbereich der Reaktion wenig aussichtsvoll.

[1]) Neuere Arbeiten über Stilbenumlagerungen vgl. bei *M. S. Kharasch, J. V. Mansfield* und *F. R. Mayo*, Am. Soc. **59**, 1155 (1937); *Y. Urushibara* und *O. Simamura*, Bl. chem. Soc. Japan **12**, 507 (1937); C. **1939**, I. 3145; *W. T. J. Taylor* und *Q. R. Murray*, Soc. **1938**, 2078; *Y. Urushibara* und *O. Simamura*, Bl. chem. Soc. Japan **13**, 566 (1938); C. **1940**, II. 1700.

[2]) J. pr. [2] **152**, 237 (1938).



Naturgemäss musste eine „carboxylfreie" Synthese am sichersten zur trans-Form führen. Wir gingen daher von der Kondensation des 2,4-Dinitro-toluols mit p-Nitro-benzaldehyd aus und reduzierten in dem bereits bekannten[1]) o,p,p′-Trinitro-stilben (X) mit Ammoniumsulfid die p-Nitrogruppe im dinitrierten Phenylkern. Dass hierbei gerade die p-Nitrogruppe angegriffen wird, während mit Zinn(II)-chlorid die o-Nitrogruppe reagieren würde, haben *J. Thiele* und *R. Escales*[2]) am Beispiel des 2,4-Dinitro-stilbens gezeigt. Das erhaltene schwarzrote p-Amino-o-p′-dinitro-stilben (IX) liess sich diazotieren und das leicht isolierbare Diazoniumsalz mit Alkohol und

[1]) *J. Thiele* und *R. Escales*, B. **34**, 2847 (1901).
[2]) loc. cit., S. 2845.

Kupferpulver verkochen, wobei einheitliches trans-o,p'-Dinitro-stilben (VII) entstand. Es wurde mit dem durch Umlagerung der cis-Form erhaltenen Produkt identifiziert.

Die Reduktion des cis-o,p'-Dinitro-stilbens (V) wurde katalytisch mit *Raney*-Nickel durchgeführt. Sie ergab das cis-o,p'-Diamino-stilben (VI), das auch durch ein Diacetylderivat (Smp. 180°) gekennzeichnet wurde. Mit diesem cis-Diamin gelingt die Synthese von *Pschorr*. Allerdings sind hier zwei Aminogruppen zu diazotieren und zu verkochen, so dass die Ausbeute an Phenanthren (IV) mit 17% begreiflicherweise hinter der aus einem o-Mono-amin erreichbaren zurückbleibt.

Das cis-o,p'-Diamino-stilben (VI) vom Smp. 105° lässt sich im Vakuum destillieren, lagert sich aber — wenigstens bei langsamer Destillation — in eine isomere Base vom Smp. 126° um, in welcher die trans-Form des o-p'-Diamino-stilbens (VIII) vorliegt. Dem entsprechend lässt sich diese letztere Verbindung auch durch direkte Reduktion von trans-o,p'-Dinitro-stilben (VII), am besten wieder auf katalytischem Wege, darstellen. Durch 6-stündiges Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure war die cis-trans-Umlagerung hier nicht erreichbar, während sie früher beim p,p'-Diamino-stilben[1]) auf diesem Wege leicht gelang.

Das trans-o,p'-Diamino-stilben (VIII) wurde zur Probe auch den Bedingungen der Phenanthrensynthese (in Alkohol mit Amylnitrit, dann Verkochen) unterworfen, obwohl es natürlich kein Phenanthren liefern kann. Es ergab neben Harz 13% Stilben. Beim früher untersuchten trans-o-Amino-stilben[2]) hatten wir bei der analogen Reaktion gleichfalls Stilben erhalten, in wässrige Lösung daneben auch trans-o-Oxy-stilben und Benzaldehyd.

Anhangsweise sei noch die Bromierung der Mittelgruppe in den beiden stereoisomeren o,p'-Dinitro-stilbenen erwähnt, die ursprünglich zur Aufklärung des schwer trennbaren cis-trans-Gemisches dienen sollte. Aus diesem letzteren erhält man je nach dem Lösungsmittel mit einer Ausbeute von 39—50% der Theorie ein bei 212° schmelzendes Dibromid neben einem sehr schwer krystallierbaren Harz, aus dem eine niedriger schmelzende Substanz (nicht rein) gewonnen werden konnte. Dasselbe Dibromid (212°) wurde aus reinem trans-o,p'-Dinitro-stilben (VII) mit 73%, aus der cis-Form (V) mit 16% Ausbeute erhalten. (Letztere ergab daneben ein Harz, aus dem noch ein Bromid vom Smp. 165° in kleiner Menge isoliert wurde.) Bekanntlich können solche Dibromide in gewissen Fällen beim Erwärmen mit Pyridin elementares Brom (statt Bromwasserstoff) abspalten. Die Entbromung ergab im vorliegenden Fall mit 72% Aus-

[1]) *P. Ruggli* und *F. Lang*, Helv. **19**, 1003 (1926).
[2]) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **20**, 49 (1927).

beute trans-o-p'-Dinitro-stilben (VII). Stereochemisch sagen diese Bromierungsversuche nicht viel aus, da auch bei sterisch einheitlichen Stilbenen cis- und trans-Addition unter Entstehung zweier stereoisomerer Dibromide möglich erscheint, wenn auch eine Form stark bevorzugt ist.

Die Chlorierung des trans-o,p'-Dinitro-stilbens gibt 69% eines Dichlorids, das nach Reinigung bei 125° schmilzt, während daneben noch kleine Menge höher schmelzender Anteile vorhanden sind. Aus einem cis-trans-Gemisch, das offenbar mehr cis-Form enthielt, wurden 28% eines bei 204° schmelzenden Dichlorids erhalten.

Beim Behandeln des 125°-Dichlorids mit überschüssiger Natronlauge wurde ein halogenfreier Körper vom Smp. 244° erhalten, der nach seinem hohen Schmelzpunkt, seiner Schwerlöslichkeit (nur aus Nitrobenzol umkrystallisierbar) und seiner auf die Formel $C_{14}H_8O_{2,5}N_2$ stimmenden Formel nicht das o,p'-Dinitro-tolan $C_{14}H_8O_4N_2$ sein kann. Vermutlich ist ein Ringschluss eingetreten.

Dem Kuratorium der *Ciba*-Stiftung und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit p-Nitro-phenyl-essigsäure; o,p'-Dinitro-stilben-μ'-carbonsäure (I).

50 g p-Nitro-phenylessigsäure werden in 250 cm³ Wasser gelöst und mit 13,2 g wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Eindampfen zur Trockne erhitzt man das gepulverte Natriumsalz 15 Stunden im Trockenschrank auf 110°. 40 g dieses Salzes werden mit 160 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 6 g frischgeschmolzenes Zinkchlorid sowie 29,6 g o-Nitro-benzaldehyd zugegeben. Man erhitzt nun im Rundkolben am Steigrohr mit Calciumchloridverschluss 60 Stunden im Thermostaten auf 70° (Badtemperatur). Bei zeitweisem Umschütteln geht alles mit tiefroter Farbe in Lösung. Nach Erkalten giesst man unter gutem Rühren in 1,5 Liter Wasser. Das ausfallende Öl verwandelt sich in einen zähen rotbraunen Teig, der nach Dekantieren wiederholt mit viel Wasser durchgeknetet wird.

Die rohe Säure wird in 750 cm³ 15-proz. Sodalösung durch kurzes Aufkochen gelöst, durch Filtration von harzigen Nebenprodukten getrennt und noch heiss unter Rühren in 1,3 Liter 10-proz. Salzsäure eingegossen, wobei die Dinitro-stilben-carbonsäure in gelben Flocken ausfällt. Sie wird nach Erkalten abgesaugt und auf Ton abgepresst. Durch Umkrystallisieren aus 300 cm³ siedendem Eisessig erhält man sie in hellgelben Nädelchen vom Smp. 185°; Ausbeute 45 g oder 72% der Theorie. Sie ist gut löslich in kaltem Essigester oder heissem Eisessig, mässig löslich in heissem Alkohol.

3,920 mg Subst. gaben 8,175 mg CO_2 und 1,135 mg H_2O
4,081 mg Subst. gaben 0,325 cm³ N_2 (21°, 743 mm)

$C_{15}H_{10}O_6N_2$	Ber.	C 57,32	H 3,18	N 8,92%
	Gef.	„ 56,71	„ 3,23	„ 9,04%

Die Kondensation wurde versuchsweise auch mit Piperidin ausgeführt, wobei gleichzeitig Decarboxylierung zu o,p′-Dinitro-stilben eintritt. 1,8 g o-Nitro-benzaldehyd wurde mit 2 g p-Nitro-phenylessigsäure und 5 Tropfen Piperidin am Steigrohr im Ölbad 3 Stunden auf 160° erhitzt, wobei sich Kohlendioxyd entwickelte. Nach Erkalten und Lösen in 15 cm³ Eisessig wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und der bald erstarrende dunkelbraune Niederschlag nach Filtration mit Äther ausgekocht. Nach Abdestillieren verblieb in geringer Ausbeute ein gelbes krystallines Produkt, das mit wenig Alkohol von anhaftendem Öl befreit wurde. Nach Umkrystallisieren aus heissem Alkohol lag der Smp. bei 126—127°. Offenbar lag ein Gemisch der cis- und trans-Form vor. Die Substanz war nicht löslich in Alkali, enthielt also keine Carboxylgruppe.

4,071 mg Subst. gaben 9,215 mg CO_2 und 1,395 mg H_2O
3,706 mg Subst. gaben 0,378 cm³ N_2 (21°, 743 mm)
$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 62,22 H 3,70 N 10,37%
Gef. „ 61,73 „ 3,83 „ 10,79%

o,p′-Diamino-stilben-μ'-carbonsäure (II).

10 g Dinitrosäure werden in 25 cm³ Alkohol und 50 cm³ Essigester mit 5 g *Raney*-Nickel[1]) bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug meist 4,1 Liter, während für eine Aufnahme von 12 Wasserstoffatomen 4,26 Liter berechnet sind. Man saugt vom Katalysator ab und wäscht mit etwa 30 cm³ Alkohol nach, worauf die vereinigten Filtrate bis auf 25 cm³ abdestilliert werden. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus 25 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 5,6 g (70% der Theorie) gelbliche Krystalle vom scharfen Smp. 186°.

3,506 mg Subst. gaben 9,135 mg CO_2 und 1,695 mg H_2O
3,800 mg Subst. gaben 0,362 cm³ N_2 (18°, 737 mm)
$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Ber. C 71,26 H 5,51 N 11,02%
Gef. „ 71,06 „ 5,41 „ 10,84%

Die o,p′-Diamino-stilben-μ'-carbonsäure ist wenig löslich in kaltem Alkohol oder Essigester, hingegen gut löslich beim Erwärmen. Sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung.

Di-acetylderivat. Die fein zerriebene Diaminosäure geht beim Versetzen mit Essigsäure-anhydrid in Lösung und fällt alsbald als Diacetylderivat aus. Smp. 240° aus Eisessig.

3,368 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N_2 (20°, 747 mm)
$C_{19}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,44%

Phenanthren-9-carbonsäure (III) aus o,p′-Diamino-stilben-μ'-carbonsäure (II).

Zu einer Suspension von 0,5 g fein verriebener o,p′-Diamino-stilben-μ'-carbonsäure in 10 cm³ Wasser tropft man unter kräftigem Rühren eine Mischung von 1,3 cm³ konz. Schwefelsäure und 5 cm³ Wasser. Zu der milchigen Suspension gibt man weiter unter Eiskühlung 0,5 g Natriumnitrit in 5 cm³ Wasser tropfenweise hinzu, worauf die gelbe Diazoniumsalzlösung von einigen ungelösten Flocken abfiltriert wird.

Die Diazolösung tropft man in 50 cm³ siedenden Alkohol, der mit einer Messerspitze Kupferpulver versetzt ist. Nach beendeter Gasentwicklung wird heiss abgesaugt und das Filtrat bis auf 10 cm³ abdestilliert. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag

[1]) Alle Gewichtsangaben über *Raney*-Nickel beziehen sich auf das alkohol-feucht gewogene Metall.

(0,15 g) aus 5 cm³ Eisessig umkrystallisiert und gibt 0,05 g, beim Ausspritzen weitere 0,04 g grauweisse Krystalle von Phenanthren-carbonsäure, Smp. 248—249°. Dass die Ausbeute nur 18% der Theorie beträgt, beruht auf der Verkochung von zwei Diazogruppen, während in den bisher bekannten Beispielen nur eine Diazogruppe verkocht wurde. Durch Sublimation im Vakuum stieg der Smp. auf 252°.

Die Reaktion wurde auch nach dem neueren Verkochungsverfahren von *E. R. Atkinson* und *H. J. Lawler*[1]) wiederholt.

o,p'-Dinitro-stilben, cis-Form (V) und cis-trans-Gemisch.

60 cm³ Chinolin[2]) werden im Ölbad auf 210° erhitzt und mit 1,5 g Kupferchromit-Katalysator[3]) versetzt. Unter Rühren mit dem Thermometer trägt man in 4—5 Minuten 15 g o,p'-Dinitro-stilben-μ'-carbonsäure ein, wobei eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung eintritt. Indessen steigert man die Temperatur auf 220°, so dass nach weiteren 5 Minuten nur noch eine unbedeutende Gasentwicklung zu bemerken ist. Nach raschem Abkühlen giesst man die dunkelbraune Reaktionsmasse in 300 cm³ 10-proz. Salzsäure, worauf das zunächst ölig ausfallende o,p'-Dinitro-stilben allmählich zu einer dunkeln krümeligen Masse erstarrt. Man zerkleinert den Niederschlag möglichst gut und schüttelt 2 solche Portionen gemeinsam mit 1 Liter Äther einige Zeit auf der Schüttelmaschine, wobei sich ein Teil mit gelbroter Farbe löst.

Der ungelöste Teil wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 8 g einer braunschwarzen krümeligen Masse, die mit der 10-fachen Menge Eisessig unter Rückfluss ausgekocht wird. Aus der siedend heiss filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten 3,5 g feine dunkle Nadeln, die aus der 20-fachen Menge Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden. Nach nochmaligem Umlösen aus 80 cm³ Alkohol schmelzen die gelbbraunen Nädelchen konstant bei 140°. Sie sind reines cis-o,p'-Dinitro-stilben (V).

3,862 mg Subst. gaben 8,800 mg CO_2 und 1,355 mg H_2O
4,507 mg Subst. gaben 0,412 cm³ N_2 (21,5°, 745 mm)
$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 62,22 H 3,70 N 10,37%
Gef. „ 62,14 „ 3,93 „ 10,38%

Die oben erwähnte gelbrote Ätherlösung wird mit 100 cm³ 10-proz. Salzsäure, Wasser, 50 cm³ 10-proz. Sodalösung und nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach Trocknen über Natriumsulfat bis auf 50 cm³ abdestilliert. Sie scheidet über Nacht 13 g (50% der Theorie) braunrote Krystalle vom Smp. 115—120° ab, die ein Gemisch von cis- und trans-o,p'-Dinitro-stilben sind. Durch Umlösen des Rohproduktes aus 300 cm³ Alkohol erhält man 11 g orangefarbene Krystalle, ohne dass sich der Schmelzpunkt verändert, doch

[1]) Am. Soc. **62**, 1705 (1940).

[2]) Technisches Chinolin aus Teeröl, durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt.

[3]) *H. Adkins* und *R. Connor*, Am. Soc. **53**, 1091 (1931).

kann man durch mehrfach wiederholte Krystallisation schliesslich 5 g reine cis-Form gewinnen, die durch die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt identifiziert wurde, während sie mit der trans-Form eine Schmelzpunktserniedrigung von 20° gab.

Die Produkte aus der Mutterlauge zeigen wieder den Smp. 115—120° und werden zweckmässig nach dem unten beschriebenen Umlagerungsverfahren in die einheitliche trans-Form verwandelt.

1 g cis-Form löst sich in 60 cm³ heissem Alkohol, 1 g reine trans-Form in 115 cm³.

Umwandlung des Gemisches von cis- und trans-o,p′-Dinitro-stilben (oder der reinen cis-Form) in trans-o,p′-Dinitro-stilben (VII).

Die cis-Form ist recht stabil. Kocht man sie mit alkoholisch-wässriger Salzsäure, so kann auch nach mehreren Stunden keine nennenswerte Veränderung beobachtet werden. Auch kann nach einstündigem Kochen mit Chinolin oder Nitrobenzol kein Umlagerungsprodukt gefasst werden. Gut wirksam ist jedoch Nitrobenzol mit Jodzusatz, das bei 210° schon in 10 –15 Minuten umlagert. Die Umwandlung tritt auch schon bei 170—180° ein, doch ist ihre Geschwindigkeit dann bedeutend geringer.

5 g cis-trans-Gemisch werden mit 5 cm³ Nitrobenzol und einigen Körnchen Jod auf 205—210° erhitzt. Nach 15 Minuten lässt man erkalten, wobei das trans-o,p′-Dinitro-stilben in gelben feinen Nadeln ausfällt; Ausbeute 4 g vom Smp. 138°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig steigt der Smp. auf 140°. Eine Mischprobe mit der cis-Form zeigt starke Erniedrigung, hingegen erweist sich die Substanz mit dem aus o,p,p′-Trinitro-stilben durch Eliminierung der einen Nitrogruppe erhaltenen trans-o,p′-Dinitro-stilben durch die Mischprobe als identisch.

Die Umlagerung liess sich auch mit reiner cis-Form in gleicher Weise ausführen.

Katalytische Reduktion von cis-o,p′-Dinitro-stilben; cis-o,p′-Diamino-stilben (VI).

2 g cis-o,p′-Dinitro-stilben werden in 40 cm³ Essigester teilweise gelöst und nach Zusatz von 2 g *Raney*-Nickel mit Wasserstoff von geringem Überdruck hydriert. Die Reaktion bleibt nach ungefähr 2 Stunden unter Verbrauch von 1030 cm³ Wasserstoff stehen; berechnet für 12 H-Atome 995 cm³. Die blau fluoreszierende Lösung wird abgesaugt und der Katalysator mit Essigester gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum bis auf etwa 5 cm³ abdestilliert. Nach längerem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure wachsen aus der Lösung schöne sternförmige Krystalle, welche abgesaugt werden; 1,45 g (93 % der Theorie) vom Smp. 102—103°. Zur Reinigung werden 0,8 g in 5 cm³ warmem Chloroform gelöst und allmählich mit 6 cm³ Ligroin versetzt. Beim Erkalten und Reiben entsteht ein hellgelber, krystalliner Niederschlag.

Nach Absaugen und Trocknen erhält man 0,65 g cis-o,p'-Diaminostilben vom Smp. 105°.

3,673 mg Subst. gaben 10,765 mg CO_2 und 2,200 mg H_2O
3,712 mg Subst. gaben 0,441 cm³ N_2 (16°, 740 mm)
$C_{14}H_{14}N_2$ Ber. C 80,00 H 6,66 N 13,33%
Gef. „ 80,01 „ 6,70 „ 13,66%

Di-acetylderivat. Man löst das Diamin in wenig Essigester, versetzt mit überschüssigen Essigsäure-anhydrid und lässt einige Tage stehen. Das cis-o,p'-Di-acetaminostilben scheidet sich in weissen Krystallen vom Smp. 180° aus.

4,269 mg Subst. gaben 0,362 cm³ N_2 (16°, 740 mm)
$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,75%

Überführung in Phenanthren. 1 g cis-Diamin wird in 10 cm³ Alkohol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 1,3 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Das grünlichgelbe Bisulfat geht beim Zutropfen von 3 cm³ Amylnitrit in einer halben Stunde in das reingelbe Diazoniumsalz über, das nach weiterem einstündigem Rühren abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Man suspendiert es darauf in 15 cm³ Alkohol, erwärmt auf 50° und setzt eine Spatelspitze Naturkupfer C hinzu, worauf unter heftiger Gasentwicklung die Temperatur auf 60° steigt. Nach beendeter Reaktion kocht man weitere 10 Minuten, filtriert vom Kupfer ab und erhält beim Eindunsten 0,4 g Phenanthren vom Rohsmp. 90—92°. Das Produkt wird mit Äther ausgekocht und der ungelöste Rückstand aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Durch Sublimation im Vakuum wurden 0,15 g (17,6% der Theorie) Phenanthren in weissen Blättchen vom Smp. 99—100° isoliert. Es wurde durch die Mischprobe und durch die Oxydation zu Phenanthrenchinon vom Smp. 207° identifiziert.

Reduktion von o,p,p'-Trinitro-stilben (X) mit Ammoniumsulfid; trans-p-Amino-o,p'-dinitro-stilben (IX).

15 g o,p,p'-Trinitro-stilben[1]) werden fein zerrieben und in einem Dreihalskolben in 60 cm³ Alkohol suspendiert. Dazu bringt man 7,5 cm³ 25-proz. Ammoniak und erwärmt auf einem schwach siedenden Wasserbad unter Rückfluss. Bei gutem Rühren leitet man einen mässigen Schwefelwasserstoffstrom (3—4 Blasen pro Sekunde) ein, wobei die zuerst gelbe Flüssigkeit langsam tiefrot wird. Nach etwa 3 Stunden ist das gelbe Trinitro-stilben völlig verschwunden und das p-Amino-o,p'-dinitro-stilben teilweise als rotschwarzes Produkt vermengt mit Schwefel ausgefallen. Man lässt über Nacht stehen und erhitzt darauf den abgesaugten Niederschlag (12—15 g) mit der 20-fachen Menge Essigester zum Sieden. Beim Filtrieren bleibt viel Schwefel zurück; ein weiterer Teil fällt beim Erkalten in leicht filtrierbarer Form aus. Das Amino-dinitro-stilben bleibt in Lösung und krystallisiert nach Abdestillieren des Filtrates bis auf 50—60 cm³ beim Erkalten in tiefroten Nadeln aus. Ausbeute 6—7 g vom Smp. 198—199°, ganz rein bei 202°. Durch weiteres Eindunsten der Mutterlauge sind noch 2 g erhältlich, die infolge Verunreinigung mit Schwefel tiefer schmelzen (180—195°).

Zur Reinigung der besseren Fraktionen wird 1 g in 250 cm³ siedendem Alkohol gelöst, filtriert und auf 50 cm³ eingedampft,

[1]) *J. Thiele* und *R. Escales*, B. **34**, 2847 (1901).

worauf beim Erkalten 0,65 g schwarzrote Nadeln vom Smp. 202° erhalten werden. Leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

3,803 mg Subst. gaben 8,265 mg CO_2 und 1,315 mg H_2O
5,058 mg Subst. gaben 0,637 cm³ N_2 (17°, 748 mm)
$C_{14}H_{11}O_4N_3$ Ber. C 58,95 H 3,81 N 14,74%
Gef. „ 59,27 „ 3,87 „ 14,59%

Acetylderivat. 1 g Amin werden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid verrieben und 15 Minuten auf 60° erwärmt. Dabei scheidet sich ein dicker gelber Niederschlag vom Smp. 236° ab. Nach Umkrystallisieren aus wenig Essigester liegt der Smp. bei 237°.

3,158 mg Subst. gaben 0,348 cm³ N_2 (17°, 748 mm)
$C_{16}H_{13}O_5N_3$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,77%

Der Weg über das Acetylderivat dient auch zweckmässig zur Reinigung schwefelhaltiger Präparate von p-Amino-o,p′-dinitro-stilben. Man acetyliert solche Fraktionen in der beschriebenen Weise und entfernt aus dem Acetylderivat den Schwefel durch Auskochen mit der 20-fachen Menge Benzol, worauf das schwerlösliche Acetylderivat heiss abfiltriert wird.

Die saure Verseifung verläuft etwas schwierig, indem man 1,6 g Acetylderivat 1¾ Stunden lang mit 32 cm³ einer Mischung von 4 Vol. konz. Schwefelsäure, 5 Vol. Wasser und 1 Vol. Eisessig auf 140° erwärmt. Nach Eingiessen in 400 cm³ Wasser wird der braune Niederschlag durch Dekantieren abgetrennt, mit 80 cm³ 10-proz. Sodalösung 10 Minuten auf 60° erwärmt und wieder in Wasser gegossen. Die dunkelrote Base (1,1 g) wird durch Auskochen mit viel Alkohol von einer geringen Menge unlöslichen Pulvers befreit und bis zur Krystallisation eingedampft.

Zur Reinigung kann auch das Chlorhydrat des Amino-dinitro-stilbens benutzt werden; es entsteht durch Aufkochen mit der 10-fachen Menge 36-proz. Salzsäure, worauf man nach Erkalten absaugt und etwa vorhandenen Schwefel mit heissem Benzol weglöst. Das Chlorhydrat verträgt kurzes Trocknen auf dem Wasserbad, bei längerem Erhitzen dissoziiert es. Durch 10 Minuten langes Erwärmen mit Sodalösung wird es gespalten.

trans-o,p′-Dinitro-stilben (VII) aus p-Amino-o,p′-dinitro-stilben.

3 g p-Amino-o,p′-dinitro-stilben (IX) werden mit 7,5 cm³ 98-proz. Schwefelsäure auf 60° erwärmt, wobei sich das Amin fast vollständig löst. Man tropft unter Kühlung und gutem Rühren 15 cm³ Wasser hinzu; das Sulfat fällt dann als blass grünlichgelber Krystallbrei aus. Bei 0° wird innert 45 Minuten eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 6 cm³ Wasser zugetropft und zur Beendigung der Reaktion noch 1 Stunde bei 0° weitergerührt. Der entstandene rein gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit 20 cm³ Alkohol gewaschen. Man erhält so 4 g Diazoniumsalz, das sich bei 147—150° stürmisch zersetzt und auf dem Spatel an der Flamme verpufft.

Verkochung: 120 cm³ Äthylalkohol werden kochend mit einer grossen Spatelspitze Kupferpulver versetzt, worauf man 4 g des Diazoniumsalzes in kleinen Portionen einträgt. Nachdem die heftige Gasentwicklung beendet ist, wird heiss vom Kupfer abfiltriert und das gelbrote Filtrat bis auf 30—40 cm³ abdestilliert, worauf nach Erkalten das trans-o,p′-Dinitro-stilben als gelbroter Niederschlag aus-

fällt. Ausbeute 2,4 g. Man erwärmt mit 50 cm³ Wasser, um kleine Mengen von Kupfersalzen zu entfernen, saugt ab und erhält nach dem Trocknen 1,9 g nahezu reines Produkt (67 % der Theorie) vom Smp. 138°. Man löst in 80 cm³ kochendem Alkohol und lässt über Nacht stehen. Es scheiden sich 1,6 g feine verfilzte Kryställchen des o,p'-Dinitro-stilbens (trans-Form) vom Smp. 140° ab.

Ein Mischschmelzpunkt mit der cis-Form vom gleichen Smp. 140° zeigt starke Erniedrigung, ebenso eine Mischprobe mit dem homonuclearen o,p-Dinitro-stilben[1]) (trans-Form), das ebenfalls bei 140° schmilzt. Dagegen zeigt eine Mischprobe mit einem Produkt, das aus der cis-Form oder einem cis-trans-Gemisch durch Umlagerung mit jodhaltigem Nitrobenzol erhalten war, keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,301 mg Subst. gaben 0,302 cm³ N_2 (17°, 746 mm)
$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,57%

Katalytische Reduktion von trans-o,p'-Dinitro-stilben; trans-o,p'-Diamino-stilben (VIII).

5 g trans-o,p'-Dinitro-stilben, das aus Trinitro-stilben auf dem oben beschriebenen direkten Wege oder durch Umlagerung der cis-trans-Mischung erhalten worden ist, werden in 100 cm³ Essigester teilweise gelöst und nach Zusatz von 5 g *Raney*-Nickel hydriert, worauf die Reaktion nach ungefähr 3 Stunden unter Verbrauch von 2380 cm³ Wasserstoff (berechnet 2190 cm³) stehen bleibt. Die blau fluoreszierende Lösung wird abgesaugt und der Katalysator mit Essigester gewaschen, worauf man die vereinigten Filtrate im Vakuum bis auf 25 cm³ abdestilliert. Diese Lösung wird in einer Schale während einiger Tage im Exsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Dann saugt man die ausgeschiedenen Krystalle (2,7 g) ab, löst sie in 15 cm³ kochendem Chloroform und versetzt die rotbraune Lösung allmählich unter Reiben mit 15 cm³ Ligroin. Dann stellt man noch einige Zeit in den Eisschrank, saugt ab und trocknet die meist gelb bis orangegelb gefärbten Krystalle im Vakuumexsikkator. Ausbeute 2,3 g vom Smp. 125—126°.

Bei völligem Eindunsten der von der Hydrierung herrührenden Essigester-Mutterlauge erhält man eine dunkle, körnige, mit harzigen Anteilen durchsetzte Masse, die man mit einer Mischung von Chloroform und Ligroin (1 : 1) verreibt und auf Ton streicht. Nach einiger Zeit wird das Produkt wie oben umkrystallisiert; 0,85 g. Gesamtausbeute 3,15 g oder 82 % der Theorie. Leicht löslich in Essigester, Äther, Alkohol und Chloroform.

3,000 mg Subst. gaben 8,765 mg CO_2 und 1,850 mg H_2O
4,481 mg Subst. gaben 0,526 cm³ N_2 (18,5°, 726 mm)
$C_{14}H_{14}N_2$ Ber. C 80,00 H 6,66 N 13,33%
Gef. „ 79,68 „ 6,90 „ 13,13%

[1]) Dargestellt nach *J. Thiele* und *R. Escales*, B. **34**, 2843 (1901).

Di-acetylderivat. Man löst das trans-o,p'-Diamino-stilben in wenig Essigester und versetzt mit Essigsäure-anhydrid. Der ausgeschiedene Niederschlag wird nach Absaugen in heissem Eisessig gelöst und mit wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten fallen bläulich fluoreszierende weisse Nädelchen vom Smp. 241° aus.

4,110 mg Subst. gaben 0,343 cm³ N_2 (18°, 728 mm)

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,51%

Diazotierung und Verkochung. Eine Lösung von 2 g trans-o,p'-Diamino-stilben in 40 cm³ Alkohol wurde unter Kühlung und Rühren tropfenweise mit 2,6 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, wobei das zunächst ausfallende gelbe Sulfat fast völlig wieder in Lösung ging. Bei 0° tropfte man langsam 6 cm³ Amylnitrit hinzu, wobei das Diazoniumsalz als gelber, dicker Niederschlag ausfiel. Nach Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol wurde es in kleinen Portionen in 50 cm³ siedenden Alkohol eingetragen, der mit einer grossen Spatelspitze Kupferpulver versetzt war. Nach Beendigung der lebhaften Gasentwicklung wurde heiss filtriert und auf 15 cm³ eingedampft. Nach Eingiessen in 70 cm³ Wasser wurde am andern Tag der grünstichige Niederschlag (0,4 g) abgesaugt. Bei der Sublimation im Vakuum gab er 0,23 g weisse glänzende Blättchen von Stilben, das durch die Mischprobe identifiziert wurde. Reinausbeute 13%.

trans-o,p'-Diamino-stilben (VIII).

a) Durch katalytische Reduktion der trans-Dinitroverbindung, wie oben beschrieben.

b) Durch Umlagerung von cis-o,p'-Diamino-stilben. Die blau fluoreszierende Hydrierlösung aus cis-o,p'-Dinitro-stilben wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rest noch flüssig im Vakuum destilliert. Er ging bei langsamer Destillation unter 13 mm Druck zwischen 255—260° über. In der Vorlage bildete sich ein gelber Krystallkuchen, der nach Umkrystallisieren den Smp. 126° zeigte und durch die Mischprobe mit dem durch katalytische Hydrierung des trans-o,p'-Dinitro-stilbens erhaltenen trans-Diamin identifiziert wurde.

Dibromide.

0,5 g trans-o,p'-Dinitro-stilben in 7 cm³ Chloroform wurde mit 0,3 g Brom versetzt einige Tage stehen gelassen. Die gelben Krystalle (0,5 g oder 73% der Theorie) zeigten den Smp. 212°. Die Mutterlauge hinterliess eine zähe rotbraune Masse, die nicht krystallisierte.

0,5 g cis-o,p'-Dinitro-stilben in 5 cm³ Chloroform gaben mit 0,3 g Brom nach einigen Tagen nur 0,13 g (16,5% der Theorie) Dibromid vom Smp. 212°. Das beim Eindunsten im Exsikkator verbleibende zähflüssige Öl (0,58 g) wurde mit 10 cm³ Aceton gelöst und nach Zusatz von 2 cm³ Eisessig über Nacht stehen gelassen. Die auskrystallisierten gelben, feinen Nädelchen (nach Entfernung anhaftender Schmieren 0,12 g oder 15% der Theorie) schmolzen bei 165°.

2 g cis-trans-Gemisch von o,p'-Dinitro-stilben (Smp. 115—118°) schied bei analoger Bromierung 1,25 g gelbes Dibromid vom Smp. 211—212° ab, das nach Umkrystallisieren aus 30 cm³ Toluol hellgelbe Nadelbüschel vom Smp. 212° ergab. Der harzige Verdunstungsrückstand (1,6 g) erstarrte nach einem halben Jahr im Exsikkator, konnte aber nicht umkrystallisiert werden.

Dichloride.

6 g trans-o,p'-Dinitro-stilben werden in 60 cm³ kochendem Chloroform gelöst und ein lebhafter Chlorstrom durchgeleitet. Nach 2 Stunden lässt man im Chlorstrom

erkalten. Nach 2 Tagen destilliert man bis auf 10 cm³ ab und saugt die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle ab; Ausbeute 3,4 g. Die Mutterlauge wird nach Zusatz von 10 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingedampft und gibt beim Erkalten 1,8 g braungelbe Krystalle, die nach Umlösen aus der 25-fachen Menge Alkohol bei 125—126° schmelzen. Die erstgenannte Krystallisation (3,4 g) erweist sich nach Umkrystallisieren als identisch, enthält aber kleine Mengen höherschmelzender Anteile. Gut löslich in Chloroform und warmem Eisessig, weniger in Alkohol.

3,349 mg Subst. gaben 6,090 mg CO_2 und 0,965 mg H_2O

$C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$ Ber. C 49,27 H 2,93%
Gef. „ 49,59 „ 3,22%

Eine 40 Minuten dauernde Chlorierung von 2 g eines Gemisches von cis- und trans-o,p′-Dinitro-stilben ergab 0,7 g Dichlorid vom Smp. 204°.

3,999 mg Subst. gaben 7,240 mg CO_2 und 1,165 mg H_2O

$C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$ Ber. C 49,27 H 2,93%
Gef. „ 49,50 „ 3,27%

Eine 20 Minuten dauernde Chlorierung von 0,5 g cis-Form ergab umkrystallisiert 0,2 g Dichlorid vom Smp. 204°; Ausbeute 32% der Theorie.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde die Darstellung des Oxydationsproduktes der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure nach der Methode von *Reissert* mit unwesentlichen Änderungen durchgeführt.

Die katalytische Reduktion dieses Oxydationsproduktes ergab 2(o-Amino-phenyl)-indol und o,o′-Diamino-diphenyl-äthan. 2(o-Amino-phenyl)-indol zeigte bei der Mischprobe mit einem Präparat von 2(o-Amino-phenyl)-indol, das aus o,o′-Diaminotolan durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure dargestellt worden war, die Identität. Ebenso stimmten auch die aus den entsprechenden beiden Aminen dargestellten Acetylierungsprodukte überein. Auf diese Weise wurde bewiesen, dass das *Reissert*'sche Oxydationsprodukt der o-Nitro-phenyl-brenztraubensäure nicht ein Diketon, sondern o,o′-Dinitrodesoxybenzoin ist. Nach dieser Arbeitsweise kann also reines o,o′-Dinitrodesoxybenzoin dargestellt werden, während es nach den bisherigen Methoden kaum zugänglich war.

Durch Kondensation von p-Nitro-phenylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd wurde o,p′-Dinitrostilben-μ'-carbonsäure erhalten. Die cis-Konfiguration dieser Säure konnte bewiesen werden durch Überführen derselben in die Diaminosäure. Letztere konnte durch Diazotierung und Verkochung des entstandenen Diazoniumsalzes in die Phenanthren-9-carbonsäure übergeführt werden; damit ist aber die cis-Form der o,p′-Dinitrostilben-μ'-carbonsäure sichergestellt.

Die Decarboxylierung dieser Säure ergab neben einem cis-trans-Gemisch reines cis-o,p′-Dinitrostilben.

Durch katalytische Hydrierung dieser cis-Form wurde reines cis-o,p′-Diamino-stilben dargestellt, das nach der *Pschorr*'schen Methode in Phenanthren umgesetzt werden konnte.

Die Umlagerung von cis-o,p′-Dinitro-stilben erfolgte verhältnismässig schwierig. Als gute Methode fanden wir kurzes Erwärmen mit jodhaltigem Nitrobenzol bei 220°. Dagegen gelang die Umlagerung des cis-o,p′-Diamino-stilbens bei der langsamen Destillation desselben im Vakuum.

Um das trans-o,p′-Dinitro-stilben auf direktem Wege darzustellen, gingen wir von dem schon bekannten o,p,p′-Trinitro-stilben aus. Durch partielle Reduktion mit Ammoniumsulfid stellten wir das p-Amino-o,p′-dinitrostilben dar. Die Aminogruppe wurde durch Diazotieren und Verkochen eliminiert; es entstand das trans-o,p′-Dinitrostilben, das sich mit der umgelagerten cis-Form als identisch erwies.

Durch katalytische Hydrierung entstand daraus trans-o,p′-Diamino-stilben, das nach der *Pschorr*'schen Reaktion in Stilben umgesetzt werden konnte. Damit ist aber die trans-Form dieses Diamins sichergestellt.

Die Darstellung der Dibromide und der Dichloride aus den beiden stereoisomeren o,p′-Dinitro-stilbenen ergaben nicht die entsprechenden einheitlichen Produkte. In beiden Fällen war die eine Form stark bevorzugt, während die andere nur in kleinen Mengen erhalten wurde.

Curriculum vitae.

Ich, *Alfred Dinger*, von Basel, wurde am 19. Juni 1914 als Sohn des Albert Dinger, Bäckermeister von Basel, und seiner Gattin Anna geb. Haigis geboren.

Den ersten Schulunterricht erhielt ich in der hiesigen Primarschule, dann durchlief ich die ehemals Untere und Obere Realschule. Ich erwarb im Frühjahr 1933 das Reifezeugnis am Math.-nat. Gymnasium, in welches die Realschule unterdessen übergegangen war.

Im Sommersemester 1933 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und begann das Studium der Chemie bei Herrn Prof. F. Fichter in der Anstalt für anorganische Chemie, wo ich im Wintersemester 1935—36 das Vorexamen in anorganischer Chemie bestand. Durch Herrn Prof. H. Rupe wurde ich in die organische Chemie eingeführt. Kurz vor Weihnachten 1937 bestand ich bei Herrn Prof. P. Ruggli, der unterdessen Vorsteher der organischen Abteilung geworden war, das Vorexamen in organischer Chemie. Auf Anregung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. P. Ruggli begann ich die vorliegende Dissertationsarbeit, welche ich nach einigen durch Aktivdienst hervorgerufenen Unterbrechungen im Frühjahr 1941 beendete.

Meine Teilexamina in Mineralogie (April 1936), Physikalischer Chemie (Dez. 1938) und Experimentalphysik (März 1940) bestand ich bei den Herren Professoren M. Reinhard, A. L. Bernoulli † und A. Hagenbach.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren:

A. L. Bernoulli †, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, R. Flatt, A. Hagenbach, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe und M. Wehrli.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonderen Dank schulde ich aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen für diese Arbeit und für das mir immer bewiesene Wohlwollen.